

1-Phase Equilibria

من المهم في هذا الفصل معرفة المصطلحات التالية وهي: الطور، المكون ودرجات الحرية.

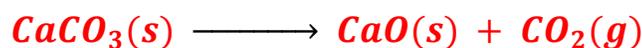
1-1 Phase

الطور هو شكل من المادة والذي يكون منتظم من ناحية التركيب الكيميائي والحالة الفيزيائية، وهو أيضاً جزء من النظام متميز فيزيائياً ومتجانس ومفصول عن الأجزاء الأخرى في النظام بواسطة سطوح واضحة، مثال ذلك الماء في الأطوار الثلاثة [الثلج (الصلب) و الماء السائل و بخار الماء] وفي نفس الوقت قد يمتلك الطور نفسه عدد من الأطوار ومثال ذلك الفسفور في الطور الصلب يمتلك نوعين من الأطوار مثل الفسفور الأبيض والأسود. يرمز للطور بالرمز P ، وهو مختصر من كلمة Phase فعندما يكون لدينا طور واحد فقط نقول أن $P = 1$ وإن كان لدينا طورين فإن $P = 2$ الخ.

من الأمثلة على معرفة عدد الأطوار والتي قد يُشكل على الطالب أنها تمثل عدة أطوار هو الغاز، فالغاز لوحده أو ممزوجاً مع مجموعة من الغازات يمثل طوراً واحداً فقط وهو الطور الغازي أي $P = 1$ لأنه ليس من السهل التمييز بين هذه الغازات الممزوجة فلا يوجد ما يميزها عن بعضها. مثال آخر هو مزج سائلين مع بعضهما يعطي طوراً واحداً وهو الطور السائل وبالتالي فإن $P = 1$. مثال ذلك مزج محلول كلوريد الصوديوم مع الماء يعطي طوراً واحداً فقط.

في المقابل عند مزج قطع الثلج مع الماء فإن عدد الأطوار هنا يكون $P = 2$ والسبب هو أنه يمكن التمييز بين الماء والثلج لوجود حدود فاصلة بينهما.

مثال آخر النظام الذي فيه تخضع كربونات الكالسيوم (الطور الصلب) الى التفكك الحراري الى أول أكسيد الكربون (الطور الصلب) وثاني أكسيد الكربون (الطور الغازي) وكما موضح في التفاعل التالي:



فهنا نلاحظ أن لدينا طورين صلبين (مختلفين في التركيب الكيميائي) و طور غازي عليه يكون عدد الأطوار ثلاثة أي إن $P = 3$.

في بعض الأحيان تكمن المشكلة في معرفة عدد الأطوار ولنفس الطور الواحد مثال ذلك إن كان لدينا معدنين غير

ممتزجين فإنَّ عدد الأطوار هو إثنان أي $P = 2$ أما إذا كانا ممتزجين فإنَّ عدد الأطوار يساوي واحد أي $P = 1$.
 مثال آخر، إن كان لدينا سائلين ممتزجين بحيث لا يمكن التمييز بينهما فإنَّ عدد الأطوار يكون واحد أي $P = 1$ ، أما
 إن كانا غير ممتزجين فإنَّ عدد الأطوار هو إثنان أي $P = 2$.

1-2 Component

المكون يمثل الأصناف الكيميائية المستقلة مثل المركبات أو العناصر والتي من خلالها يمكن معرفة تركيب النظام ويرمز له بالرمز C مثال ذلك الماء يمثل مكون واحد لكن محلول كلوريد الصوديوم يحتوي على مكونين هما الماء وكلوريد الصوديوم.
 الجدول (1-1) التالي يوضح الفرق بين عدد الأطوار و عدد الأ المكونات.

Table 1-1: Difference between the phases and components of the system.

System	Components (C)	Phases (P)
Water	H ₂ O	Liquid
Water + Ice	H ₂ O	Liquid + Solid
Brine	NaCl + H ₂ O	Liquid solution
Ni-Cu	Cu + Ni	Solid

1-3 The phase rule

تعرف بأنها علاقة عامة تربط بين المتغيرات والمكونات C والأطوار P عند التوازن لمكونات أي نظام.

1-3-1 Number of Degrees of freedom (variance)

عدد درجات الحرية أو التباين يرمز لها بالرمز F وتمثل عدد العوامل المتغيرة مثل درجة الحرارة والضغط والتركيز (المتغيرات المركزة) والتي يجب أن تعين لكي يعرف النظام بشكل تام. وتعرَّف F بأنها عدد المتغيرات المركزة التي تتغير بشكل مستقل من دون التأثير على عدد الأطوار والتي تكون في حالة التوازن. ورياضياً نستطيع كتابته كالتالي:

$$F = C - P + 2$$

الرقم 2 يمثل عدد المتغيرات وهنا تمثل درجة الحرارة والضغط.

والآن يمكن أن فهم قاعدة الطور وذلك من خلال الإفتراضات التالية:

1- لنفترض أن لدينا مكون واحد أي ($C = 1$) وأن لدينا طور واحد أي ($P = 1$)، في هذه الحالة فإن عدد درجات الحرية هي $F = 2$ وهذا يعني أن كلاً من درجة الحرارة والضغط سوف يتغيران بشكل مستقل.

$$F = 1 - 1 + 2 = 2$$

2- أما إذا افترضنا أن لدينا مكون واحد ($C = 1$) وأن لدينا طوران في حالة توازن أي ($P = 2$)، في هذه الحالة فإن عدد درجات الحرية هي $F = 1$ وهذا يعني إما درجة الحرارة أو الضغط سوف يتغير بشكل مستقل.

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

3- ثم إذا افترضنا أن لدينا مكون واحد ($C = 1$) وأن لدينا ثلاثة أطوار في حالة توازن متبادل أو مشترك أي ($P = 3$)، في هذه الحالة فإن عدد درجات الحرية هي $F = 0$ وهذا يعني لا توجد حرية في تغيير درجة الحرارة أو الضغط بشكل مستقل.

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

4- وأخيراً إذا افترضنا أن لدينا مكون واحد ($C = 1$) وأن لدينا أربعة أطوار ($P = 4$)، في هذه الحالة من المستحيل أن تكون الأطوار الأربعة في حالة توازن متبادل أو مشترك للمكون الواحد ولذلك هذه الحالة تعتبر ممنوعة أو مستحيلة أي $F = \text{forbidden}$ وكما موضح في الشكل (1-1).

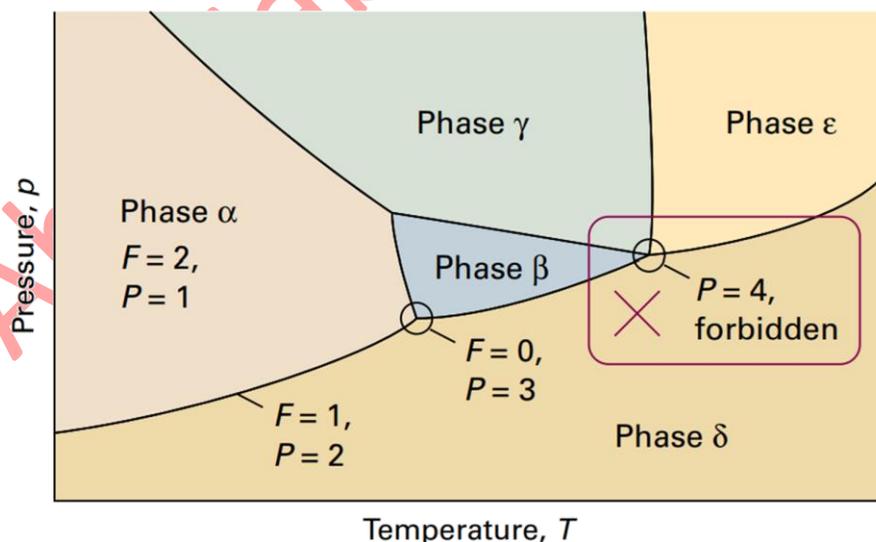


Figure 1-1: The typical regions of a one-component phase diagram. The lines represent conditions under which the two adjoining phases are in equilibrium. A point represents the unique set of conditions under phases coexist in equilibrium. Four phases cannot mutually coexist in equilibrium when only component is present.

و الجدول (1-2) التالي أيضاً يوضح العلاقة بين عدد الأطوار ودرجات الحرية لمكون واحد:

Table 1-2: Relation between the number of phases and degrees of freedom for one component.

No. of component (C)	No. of phase (P)	Degrees of freedom (F)
1	1	2
1	2	1
1	3	0
1	4	Forbidden

نلاحظ من الجدول أعلاه أنه كلما زادت عدد الأطوار قلت درجة الحرية.

في هذه القاعدة لا تتوفر لدينا إفتراضات كطبيعة المادة وتكون نافذة المفعول على شرط أن يتأثر الأتزان ما بين أي عدد الأطوار فقط من درجة الحرارة والضغط والتركيز وليس لأي قوى أخرى وعند تطبيق هذه القاعدة كما ينبغي فلن تكون لها إستثناءات. تنقسم هذه المتغيرات الى نوعين:

A- المتغيرات الأساسية: هي درجة الحرارة والضغط وزيادته أو نقصانه يؤثر على الطور.

B- والمتغير العام: هو عدد المكونات وتمثل عن طريق تركيب كل مادة موجودة في كل الأطوار وإثبات هذه القاعدة سنأخذ مثال ذلك مكون الماء مؤلف مع قطع من الجليد أو الثلج بدون وجود الطور الغازي (أي إن لدينا طوران). يمكن تحديد تركيب أو مكونات أية طور من خلال الكسور المولية للمكونات C، وكما هو معروف فإن مجموع الكسور المولية يساوي واحدة، عليه فإذا كان أحد الأطوار يحتوي على (C) من المكونات فمن الممكن تعيين تركيبه بمعرفة (C - 1) من التراكيز يعني (C - 1) من التراكيز ناقص واحد أي أقل من عدد المكون والسبب أن أحد هذه المكونات يمكن أن نحصل عليه من المعادلة التالية:

$$\sum X_i = 1 \quad (1-1)$$

مجموع الكسور المولية المؤلفة من المكون X للمكون i وعليه فإن مجموع عدد التراكيز الذي يجب تعيينه للمجموعة الكاملة (C - 1) ولعدد من الأطوار تكون المعادلة بالشكل التالي:

$$(C - 1)P \quad (1-2)$$

فإذا أضفنا درجة الحرارة والضغط يكون العدد الكلي للمتغيرات هو

$$F = (C - 1)P + 2 \quad (1-3)$$

الرقم 2 في المعادلة (3) يأتي من واحد للضغط وواحد لدرجة الحرارة.

لدينا $(P - 1)$ لكل مكون، عليه لعدد من المكونات سيكون لدينا

$$(P - 1)C \quad (1-4)$$

عدد درجات الحرية = العدد الكلي للمتغيرات - العدد الكلي لعلاقات الإتزان

بمعنى آخر أن عدد درجات الحرية

$$F = P(C - 1) + 2 - (P - 1)C \quad (1-5)$$

عند تبسيط المعادلة رقم (1-5) وبعد فتح الأقواس وحذف المتغيرات المتشابهة

$$F = \cancel{PC} - P + 2 - \cancel{PC} + C$$

$$F = C - P + 2 \quad (\text{The phase rule}) \quad (1-6)$$

ملاحظة: من المعادلة (1-6) أو قاعدة الطور نلاحظ أنه كلما زادت عدد المكونات إزدادت عدد درجات الحرية

كما إن الزيادة بعدد الأطوار يقلل من عدد درجات الحرية.

مثال ذلك الماء وبالذات الطور الغازي (طور واحد)، ولكي يتم التعرف على مثل هذا النظام وبشكل صحيح سيكون ضروريا تعيين كل من درجة الحرارة والضغط وبذلك سيكون للنظام درجتا حرية أو ما نطلق عليه ثنائي التغيير (bivariant) ولكن عند وجود طورين للماء مثل الثلج والماء السائل فهناك ضرورة لتثبيت درجة الحرارة أو الضغط لكي يتم معرفة النظام بشكل تام وفي هذه الحالة يمتلك النظام درجة حرية أو تباين واحد أو هو شكل له متغير واحد (univariant) أما إذا تواجد الماء بأطواره الثلاثة عند النقطة ثلج و ماء وبخار الماء في هذه الحالة فإن أطوار الماء الثلاثة تتواجد عند النقطة الثلاثية وليس لهذا النظام درجة حرية والسبب هو إن الأطوار الثلاثة موجودة في حالة الإتزان فقط عند درجة حرارة وضغط معينين ويوصف هذا النظام بأنه غير متغير (invariant).

1-3-2 Limitations of phase rule

تعطينا قاعدة الطور معلومات محددة جداً، حيث إنها تعطينا فقط عدد درجات الحرية ، لكنها لا تخبرنا كيف وفي أي اتجاه يتحرك النظام للوصول إلى مجموعة الإتزان الجديدة. لنفترض إن لدينا نظام مثل الماء وأن أطواره الثلاثة في حالة إتزان، فعند تغيير درجة الحرارة، سوف يتغير الضغط أيضاً للحصول على مجموعة جديدة من الإتزان. إلا إن قاعدة الطور لا توضح لنا مقدار التغير في الضغط ولا اتجاه تحرك النظام.

1-4 The phase diagram

يطلق اسم منحنى أو مخطط الطور على الشكل البياني الذي يوضح ظروف التوازن بين الأطوار المختلفة وهي تمثل المثال العملي لاستخدام قاعدة الطور من حيث توضيح درجات الحرية و علاقتها مع عدد الأطوار والمكونات وكيف أن تغييرها يؤثر على التوازن ما بين الأطوار. هذه المخططات من الممكن تقسيمها إلى عدة أقسام اعتماداً على عدد المكونات والأطوار لذلك النظام.

1-4-1 One component system

في النظام الأحادي التكوين حيث $C = 1$ ، يمكن كتابة معادلة قاعدة الطور بالشكل التالي:

$$F = 1 - P + 2 = 3 - P$$

ومن أحد الأمثلة الشائعة على النظام الأحادي التكوين هو الماء.

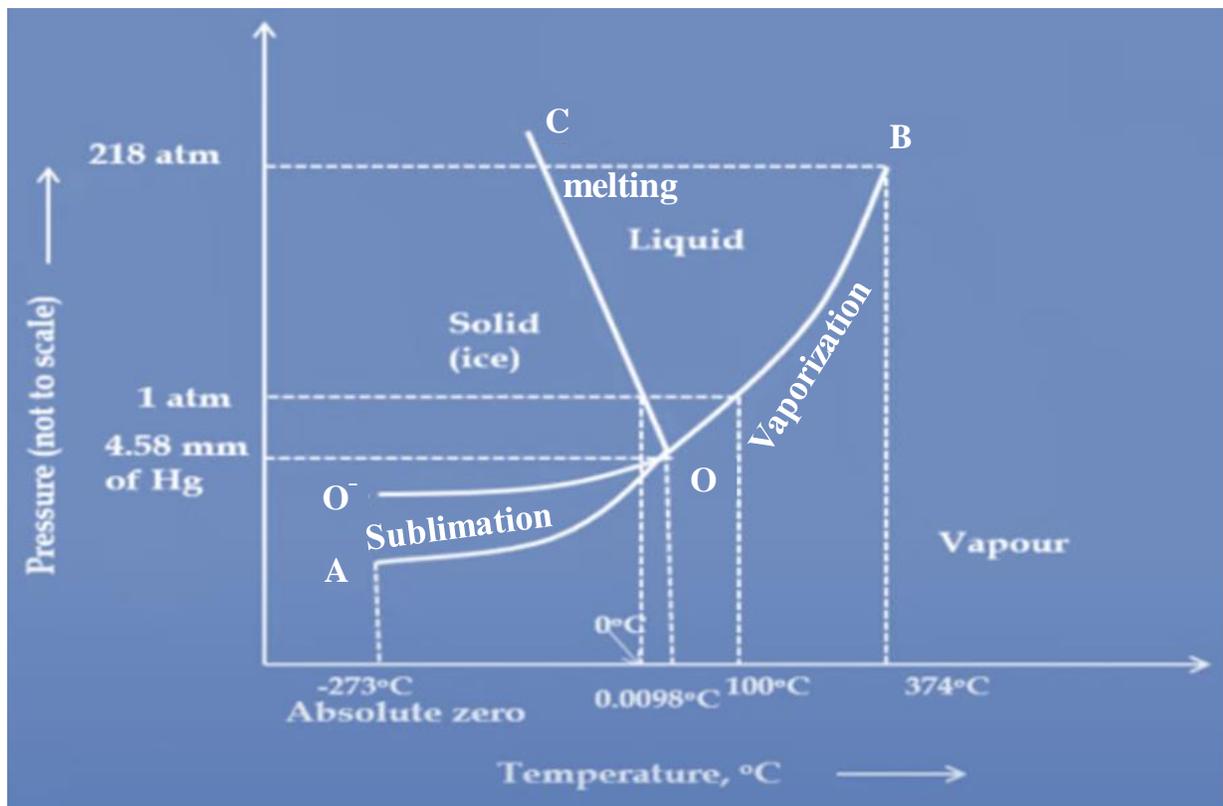
1-4-1-1 Phase diagram of water

نظام يتألف من مكون واحد، مثال ذلك مكون الماء مع أطواره الثلاثة (الصلب، السائل والبخار) وكما موضح في الشكل (1-2)، والذي يوضح مخطط الطور الخاص بالماء (مكون واحد و بثلاثة أطوار) أن التوازنات يتم متابعتها من خلال التغير بدرجة الحرارة والضغط فقط وليس للتركيز أية تأثير كون أن النظام مؤلف من مكون واحد وهو الماء، وبذلك فإن تركيز الماء سوف لن يتغير كون أن تركيب الماء يبقى نفسه خلال هذه العملية. من خلال مخطط الطور يمكن ملاحظة أن هنالك نوعين من اتزان الطور وهي كالآتي:

1- إتزان الطور الثنائي ويقسم الى:

- صلب-غاز (Solid-Gas) ويتمثل بالمنحنى OA.

- غاز-سائل (Gas-Liquid) ويتمثل بالمنحني OB.
- صلب-سائل (Solid-Liquid) ويتمثل بالمنحني OC.



1-2: Phase diagram of water system, one component with three phases.

يمثل كل منحني من هذه المنحنيات الثلاثة حالة التوازن بين الطورين، على سبيل المثال المنحني OA يمثل حالة التوازن بين الطور الصلب والغاز ويسمى بالمنحني التسامي (Sublimation) أما المنحني OB يمثل حالة التوازن بين السائل والغاز ويسمى بالمنحني التبخر (Vaporization) أما المنحني OC يمثل حالة التوازن بين السائل والصلب ويسمى بالمنحني الإنصهار (Melting) و لجميع هذه المنحنيات يكون النظام أحادي التغير ($F = 1$) أي يحدث تغير في النظام عند تغير درجة الحرارة أو الضغط فقط بصورة مستقلة من دون التغير بعدد الأطوار.

$$F = 1 - 2 + 2 = 1$$

2- إترانات الطور الثلاثي وهو صلب-سائل-بخار (Solid-Liquid-Gas).

والتي تحتوي على ثلاثة منحنيات وهي (AOB و BOC و AOC) وهي تمثل مساحات تواجد الغاز والسائل والصلب على التوالي. ففي داخل هذه المساحات يكون النظام هنا ثنائي التغير أي أن $F = 2$ والتي تعني حدوث تغير في كل من درجة الحرارة والضغط بصورة مستقلة من دون التغير بعدد الأطوار.

$$F = 4 - 1 + 2 = 2$$

أما النقطة O فتمثل نقطة إلتقاء الأطوار الثلاثة (المنحنيات الثلاثة) وتسمى بالنقطة الثلاثية (Triple point) والتي تقع في منطقة ضغط أقل من 1 atm والنظام هنا ثابت غير متغير أي ($F = 0$). أما إذا تغيرت درجة الحرارة أو الضغط فإن ذلك سوف يؤدي الى اختفاء أحد الأطوار ويصبح التوازن بين طورين أي يصبح أحادي التغير (Univariant) بدلاً من الثابت أو الغير متغير (Invariant).

$$F = 4 - 3 + 2 = 0$$

أما المنحنى (OO) الظاهري الإستقرار (Metastable) ومن الملاحظ أن هذا المنحنى هو امتداد للمنحنى OB، وينتج هذا المنحنى من الزيادة أو الإفراط في التبريد (Supercooling) للماء في الحالة السائلة تحت درجة الإنجماد ودون انفصال الثلج (الطور الصلب) وهنا يلاحظ أن الضغط البخاري للماء المفرط التبريد يكون أعلى من الضغط البخاري للثلج (المنحنى OA). وهنا يكون الإتزان بين الثلج والسائل غير مستقر ضمن هذا المدى من درجات الحرارة، عليه يمكن تشويش هذا الإتزان وذلك بإضافة قطعة من الثلج حيث سيتحول السائل المفرط التبريد مباشرةً إلى ثلج.

من المنحنى OC الخاص بالتوازن بين السائل والصلب يمكن ملاحظة أن سلوك هذا المنحنى الذي يتحرك صعوداً للخلف وليس للأمام والسبب في ذلك يعود الى كثافة الماء حيث إن أجسام الماء (الطور الصلب) يؤدي الى زيادة حجم الماء (الناجم من كثافة الأواصر الهيدروجينية) وبالتالي يؤدي الى هذا الإنحراف في السلوك. ومن الأنظمة الأخرى ذات المكون الواحد هو الكبريت والفسفور والكربون وغاز CO₂ وغاز He والتي يمكن أن تفهم بنفس طريقة مكون الماء عدا بعض الإخلافات التي تعود الى طبيعة المادة.

1-4-1-2 Phase diagram of CO₂

الشكل (1-3) يوضح مخطط الطور لغاز ثنائي أكسيد الكربون ومنه يمكن ملاحظة أن سلوك المنحنى الخاص بالصلب و السائل والذي يتحرك صعوداً بشكل إيجابي من اليسار إلى اليمين، حيث إن السلوك لهذا المنحنى يشابه أغلب المنحنيات عدا الماء. وأيضاً يشير هذا المنحنى أن درجة إنصهار CO₂ تزداد بزيادة الضغط. وكذلك يمكن ملاحظة أن النقطة الثلاثية لثنائي أكسيد الكربون تقع في منطقة الضغط التي هي أعلى من 1 atm وأن الطور السائل لا يتواجد عند الضغط الجوي الإعتيادي مهما كانت درجة الحرارة. ونتيجة لذلك يتسامى الطور الصلب CO₂ الى الطور الغازي دون المرور بالطور السائل عندما يترك تحت الضغط الجوي الأعتيادي، لذلك لأجل

الحصول على الطور السائل يجب أن يخضع غاز CO₂ الى ضغط مقداره (5.11 atm).

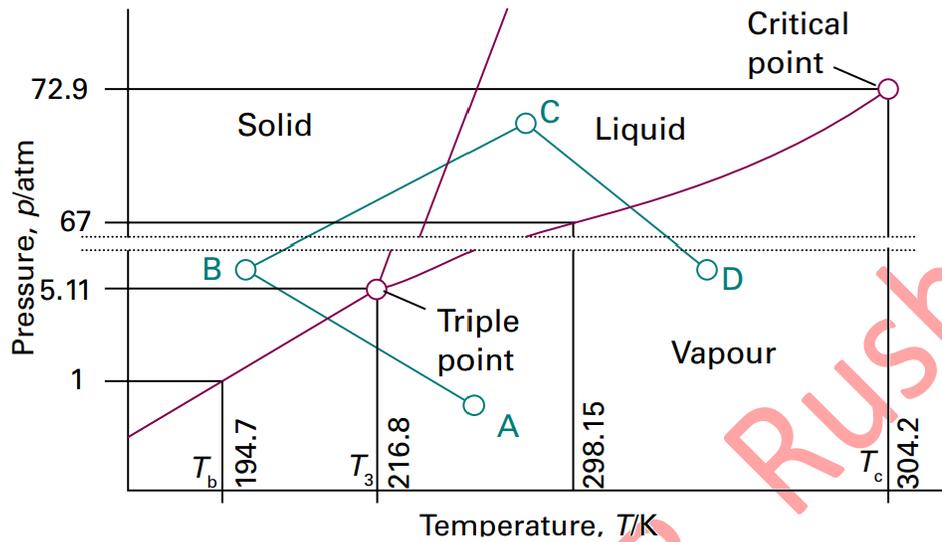


Figure 1-3: The phase diagram of CO₂, one component with three phases.

من أجل ذلك فإنّ الأسطوانة الحاوية CO₂ السائل تضغط غاز CO₂ تحت ضغط مقداره 67 atm وعند درجة حرارة 25 °C، حيث عند هذا الضغط فإنّ كلا الطورين السائل والغاز يكونان في حالة توازن. لذلك عند فتح منفذ الغاز في الأسطوانة، فإنّ الغاز سوف يتحرر الى الضغط الجوي الاعتيادي (1 atm) وبذلك سوف يبرد الغاز وعليه فإنّه سوف يتكثف على شكل ثلج (طور صلب). من ذلك يمكن أن نفهم أنّه لا يمكن تسهيل غاز CO₂ مالم يقع تحت ضغط عالٍ والسبب في ذلك يعود الى ضعف قوى التآصر الجزيئي لجزيئات CO₂ الغير قطبية.

الشكل (1-4) التالي يوضح أسم العملية الخاصة بكل خطوة توازن بين طورين:

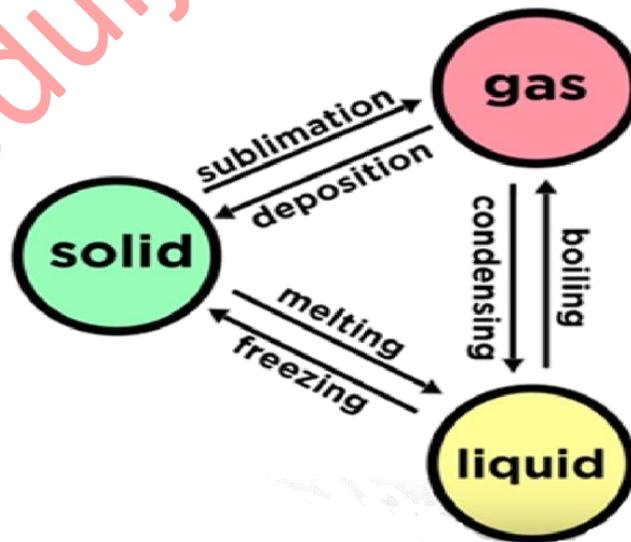


Figure 1-4: Illustrate the name of the process of each equilibrium between two phases.

Homework 1: How many the number of components, phases, degrees of freedom and the name of the system of each of the following equilibrium of waters' phases?

OA	OB	OC

Homework 2: How many the number of components, phases, degrees of freedom and the name of the system of each of the following equilibrium of waters' phases?

AOB	BOC	AOC

Homework 3: What is the name of the reversible and irreversible process for the system of water of each of the following curves.

Curve	Irreversible process	Reversible process
OA		
OB		
OC		

Homework 4: It can be disrupted the metastable curve by changing one of the following:

(a) T and p (b) p and conc. (c) T or p (d) T and Conc.

1-4-2 Two component systems

في النظام الثنائي التكوين حيث $C = 2$ ، يمكن كتابة معادلة قاعدة الطور بالشكل التالي:

$$F = 2 - P + 2 = 4 - P$$

بما إنَّ أقل عدد من الأطوار هو واحد عليه عند تطبيق معادلة قاعدة الطور يكون عدد درجات الحرية هو 3

$$F = 4 - 1 = 3$$

هنا نلاحظ أنَّ عدد درجات الحرية هو 3 والتي تعني أنَّ لدينا ثلاثة متغيرات وهي الضغط ودرجة الحرارة والتركيز (التركيب) composition ولذلك تتطلب الحاجة إلى أن ترسم هذه العلاقة باستخدام شكل ثلاثي الأبعاد وللتسهيل يتم تبسيط أحد هذه المتغيرات على سبيل المثال الضغط (بالأخص إذا لم يكن لدينا أحد الأطوار هو الطور الغازي) كون معظم التجارب تتم تحت ضغط ثابت وهو 1 atm أي الضغط الجوي الاعتيادي وبالتالي تتطلب الحاجة إلى رسم بياني ببعدين بدلاً من ثلاثة أبعاد.

الشكل (1-5) التالي يوضح مخطط الإزنانات المختلفة المحتملة للنظام الثنائي التكوين:

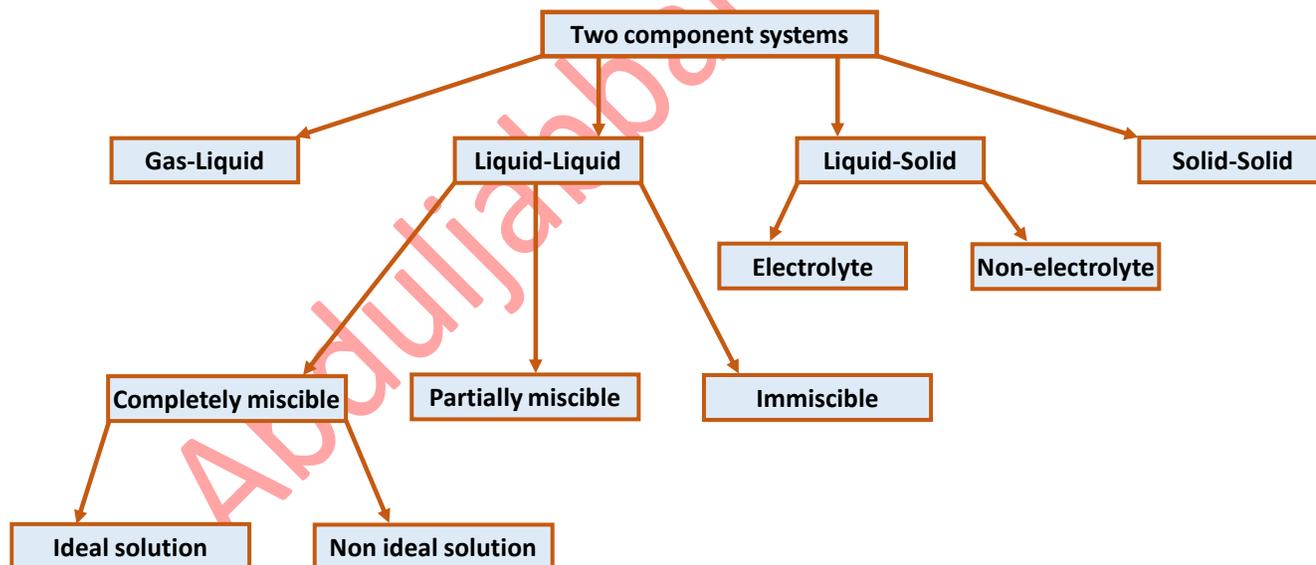


Figure 1-5: Scheme of different phase equilibria for two component systems.

1-4-2-1 Solid-Liquied phase diagram (Condensed system)

في هذا النظام لا يوجد طور غازي عليه يطلق عليها بالأنظمة المكثفة وبالنتيجة سوف تقتصر درجات الحرية على درجة الحرارة والتركيز أما بالنسبة للضغط فإن تأثيره يكون قليلاً على الإتزان مقارنةً بالطور الغازي حيث يكون تأثيره واضحاً، وبذلك تختزل معادلة قاعدة الطور و يطلق عليها حينئذٍ بقاعدة الطور المختزلة (Reduced phase rule)

$$F = C - P + 1, \text{Reduced phase rule}$$

مثال على هذا النوع من النظام الثنائي المُكون هو نظام البنزين-النفثالين (مكونين) وكما موضح في الشكل (1-6): المنحنيان AC و BC يمثلان منحي درجات الحرارة التي توجد عندها محاليل مختلفة التراكيب والتي تكون في حالة إتزان مع بنزين صلب نقي و نفثالين صلب نقي على التوالي.

A: تمثل درجة انصهار (انجماد) البنزين النقي أو انصهاره ($T = 5^\circ\text{C}$)، أما B تمثل درجة انصهار (انجماد) النفثالين النقي ($T = 80^\circ\text{C}$).

المنحني AC يعرف بمنحني انجماد البنزين بوجود النفثالين، حيث يمثل المحاليل المشبعة بالصلب (البنزين) عند درجات الحرارة ما بين A و محلول و AC. بصورة مماثلة المنحني BC يعرف بمنحني انجماد النفثالين بوجود البنزين، حيث يمثل المحاليل المشبعة بالصلب (النفثالين) عند درجات الحرارة ما بين B و محلول و BC. على امتداد هذا المنحني، فإن صلب B يكون في حالة اتزان مع المحلول A في B.

فعند اضافة كميات زائدة النفثالين إلى البنزين فإن ذلك يؤدي إلى انخفاض درجة انجماد البنزين والعكس صحيح مع النفثالين.

يتقاطع المنحنيان AC و BC عند النقطة C حيث كلا المادتين (الطور الصلب عند هذه النقطة) يكونان في حالة توازن مع الطور السائل انظر الى الشكل (1-6).

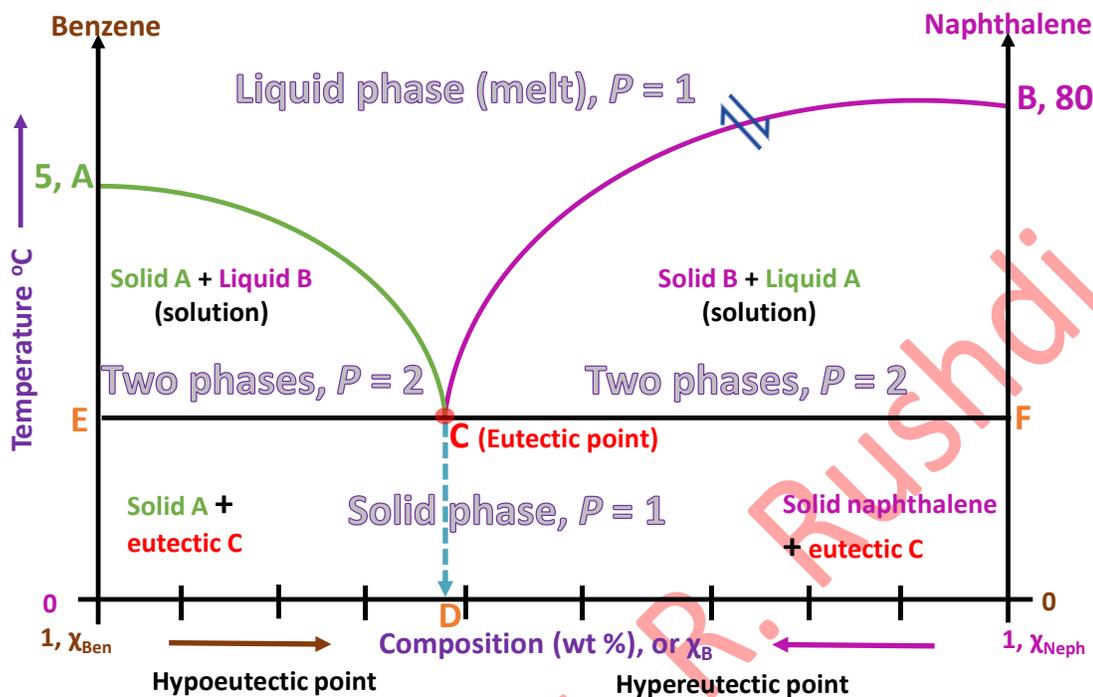


Figure 1-6: Phase diagram of benzene-naphthalene system (Solid-Liquid).